



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/08, 18/40 C09D 175/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/01041 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Februar 1990 (08.02.90)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00868 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juli 1989 (24.07.89) (30) Prioritätsdaten: P 38 25 278.3 26. Juli 1988 (26.07.88) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE/ DE); Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILLE, Hans-Dieter (DE/ DE); In der Schlade 24, D-5060 Bergisch-Gladbach (DE). WIEDITZ, Stefan (DE/DE); Am Brockhoff 15, D-4400 Münster (DE). DOBBELSTEIN, Arnold (DE/ DE); Emil-Nolde Weg 95, D-4400 Münster (DE). MÜL- LER, Horst (DE/DE); Pilzweg 10, D-5000 Köln (DE).		(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING MULTI-LAYER PROTECTIVE AND/OR DECORATIVE COATINGS ON THE SURFACES OF SUBSTRATES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEHRSCHICHTIGEN, SCHÜTZENDEN UND/ODER DEKORATIVEN ÜBERZÜGEN AUF SUBSTRATOBERFLÄCHEN (57) Abstract <p>The invention concerns a basecoat/clearcoat in which the basecoat composition used contains a polyurethane resin as a film-forming material. The polyurethane resin is made by first preparing an intermediate product from (A) a mixture of 10-90 mol% of linear polyetherdiols and 90-10 mol% of polyesterdiols, (B) diisocyanates, (C) compounds containing two groups which react with isocyanate groups, at least some of these compounds having a group capable of forming an anion. The free isocyanate groups of this intermediate product are subsequently reacted with (D) polyols containing at least three hydroxyl groups, and the reaction product thus obtained is then converted into an aqueous phase. Whereby a) the polyesterdiol is made from diols and an acid component consisting of 60-100 % by weight of aliphatic dicarbonic acids with not more than 18 C-atoms and of 40-0 % by weight of aliphatic dicarbonic acids with 2 to 18 C-atoms, b) the ratio by equivalents of the NCO-groups to the sum of the OH-groups in (A) and the reactive groups in (C) is 2:a to 1.05:1, c) the ratio by equivalents of the OH-groups in component (D) to the NCO-groups in the intermediate product is 0.5:1 to 4:1.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Basecoat/Clearcoat-Verfahren, bei dem die eingesetzte Basisbeschichtungszusammensetzung als filmbildendes Material ein Polyurethanharz enthält, das herstellbar ist, indem aus (A) einer Mischung aus 10 bis 90 mol-% linearen Polyetherdiolen und 90 bis 10 mol-% Polyesterdiolen, (B) Diisocyanaten, (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, ein Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit (D) mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyolen, umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wässrige Phase überführt worden ist, wobei a) das Polyesterdiol aus Diolen und einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.-% aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen und zu 40 bis 0 Gew.-% aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen besteht, hergestellt worden ist, b) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der Summe der OH-Gruppen von (A) und der reaktiven Gruppen von (C) 2:1 bis 1,05:1 beträgt und c) das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den NCO-Gruppen des Zwischenproduktes 0,5:1 bis 4:1 beträgt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

5

10 Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden
und/oder dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen
auf Substratoberflächen, wasserverdünnbare Überzugsmittel
auf der Basis eines Polyurethanharzes als filmbildendem
Material zur Herstellung der Überzüge sowie die Verwendung
dieser wasserverdünnbaren Überzugsmittel zur Herstellung von
20 mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen
auf Substratoberflächen.

Insbesondere bei der Automobillackierung, aber auch in ande-
ren Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer
Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz
25 wünscht, ist es bekannt, Substrate mit mehreren, übereinan-
der angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt nach dem sog.
"Basecoat-Clearcoat"-Verfahren aufgebracht, d.h. es wird ein
30 pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Ablüft-
zeit ohne Einbrennschritt ("Naß-in-Naß"-Verfahren) mit Klar-
lack überlackiert. Anschließend werden Basislack und Klar-
lack zusammen eingebrannt.

35

1

Besonders große Bedeutung hat das "Basecoat-Clearcoat"-Verfahren bei der Applikation von Automobil-Metalleffektlacken erlangt.

5

Wirtschaftliche und ökologische Gründe haben dazu geführt, daß versucht wurde, bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

10

Überzugsmittel zur Herstellung von Basisschichten für mehrschichtige Automobillackierungen müssen nach dem heute üblichen rationellen "Naß-in-Naß"-Verfahren verarbeitbar sein, d.h. sie müssen nach einer möglichst kurzen Vortrocknungszeit mit einer (transparenten) Deckschicht überlackiert werden können, ohne störende Anlöseerscheinungen zu zeigen.

15

20

Bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für Basisschichten von Metalleffektlacken müssen außerdem noch weitere Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entscheidend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen im Lackfilm ab. Ein im "Naß-in-Naß"-Verfahren verarbeitbarer Metalleffektbasislack muß demnach Lackfilme liefern, in denen die Metallpigmente nach der Applikation in einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird, daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht gestört werden kann.

25

30

Bei der Entwicklung von wasserverdünnbaren Systemen, die die oben beschriebenen Forderungen erfüllen sollen, treten auf die besonderen physikalischen Eigenschaften des Wassers zurückzuführende, schwer zu lösende Probleme auf, und bis heute sind nur wenige wasserverdünnbare Lacksysteme bekannt, die als Basisbeschichtungszusammensetzungen im oben dargelegten Sinne verwendet werden können.

35

1 So sind beispielsweise aus der DE 35 45 618 Verfahren gemäß
Oberbegriff des Hauptanspruchs sowie wäßrige Überzugsmittel
zur Herstellung von Basisschichten für mehrschichtige
5 Lackierungen bekannt. In bezug auf die Belastbarkeit des
Schichtenaufbaus im Schwitzwasserkonstantklima nach
DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982) und in bezug auf den nach
mehrwöchiger Lagerung der wäßrigen Basisbeschichtungszusam-
mensetzung erzielbaren metallischen Effekt (kurz Effektsta-
10 bilität genannt). sind das Verfahren bzw. die Überzugsmittel
noch verbesserungsbedürftig.

Auch aus der EP-A-256 540 ist ein "Naß-in-Naß"-Verfahren für
die Mehrschichtlackierung bekannt. Die dort eingesetzten
15 Basislacke enthalten als filmbildendes Material ein Gemisch
aus 1) 90 bis 40 Gew.% eines hydroxylgruppenhaltigen Poly-
merisatharzes und 2) 10 bis 60 Gew.% einer Polyurethandis-
persion, wobei die Summe der Komponenten 1) und 2) stets 100
Gew.% ergibt. Die verwendeten harnstoffgruppenhaltigen Poly-
20 urethandispersionen führen aber zu schnell trocknenden Über-
zugsmitteln, die für eine praktische Verwendung vor allem in
Serienlackierprozessen ungeeignet sind, weil sie in den zur
Anwendung kommenden Applikationsgeräten so gut haften, daß
sie nur unter großen Schwierigkeiten wieder entfernt werden
25 können. Dadurch ist ein vor allem in der Automobilserien-
lackierung sehr oft schnell durchzuführender Wechsel der
applizierten Lacksysteme (z.B. Farbtonwechsel) nicht möglich.

Zusätzlich sind die Überzugsmittel der EP-A 256 540 noch in
30 bezug auf die Haftung und die Steinschlagbeständigkeit ver-
besserungsbedürftig.

Aus der US-PS 4,423,179 sind wäßrige und lösemittelhaltige
Polyurethan-Beschichtungsmassen bekannt, die als Härter 5
35 bis 50 Gew.%, bezogen auf Härter plus Bindemittel, Amino-
plastharze enthalten. Die Polyurethan-Bindemittelkomponente
wird in einer Menge von 50 bis 95 Gew.%, bezogen auf Härter

1 plus Bindemittel, eingesetzt und hergestellt durch Umsetzung
eines Diisocyanates mit einem Polyesterpolyol und ggf. ande-
ren hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen. Die eingesetzten
5 Polyesterpolyole weisen ein mittleres Molekulargewicht von
1000 bis 4000 auf und werden hergestellt aus Polyolen und
einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.% aus einer Di-
merfettsäure besteht. Diese Reaktion zwischen dem Polyester-
polyol und ggf. anderen OH-Komponenten und dem Diisocyanat
10 wird ggf. durch Zusatz von einem multifunktionellen Alkohol,
z.B. Aminoalkohol oder Triol, zum gewünschten Zeitpunkt be-
endet. Im Fall der wäßrigen Beschichtungsmassen wird außer-
dem zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit ein Teil der
Isocyanatgruppen mit Verbindungen umgesetzt, die eine Säure-
15 gruppe und in α -Stellung mindestens 2 gegenüber Isocyanat-
gruppen reaktive Gruppen besitzen. Anschließend erfolgt Neu-
tralisation der Säuregruppen mit einem Amin.

Hinweise auf die Eignung dieser Beschichtungssysteme als
20 Metallic-Basislack in dem 2-Schicht-"Naß-in-Naß"-Verfahren
finden sich in dieser Schrift ebenso wenig wie Hinweise auf
die speziellen Erfordernisse an Polyurethan-Bindemittel für
dieses Verfahren.

25 Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder
dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen zur Verfügung
zu stellen, bei dem Überzüge mit hoher Belastbarkeit im
Schwitzwasserkonstantklima (SKK) nach DIN 50017 (Ausgabe
30 Oktober 1982) erhalten werden. Weiterhin sollen auch nach
längerfristiger Lagerung des Basislackes Überzüge mit guten
Eigenschaften erhalten werden. So sollte insbesondere bei
Metallic-Basislacken für das "Naß-in-Naß"-Verfahren auch
nach längerfristiger Lagerung ein stabiler metallischer
35 Effekt (Effektstabilität) erzielbar sein. Das Verfahren
sollte außerdem eine problemlose Verarbeitbarkeit des Basis-
lackes in den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten

- 1 gewährleisten. Schließlich sollten auch alle weiteren, oben
dargelegten Forderungen erfüllt werden.
- 5 Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von wäß-
rigen Dispersionen, die als Beschichtungszusammensetzung in
dem oben genannten Verfahren zur Herstellung von mehrschich-
tigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen einsetzbar
sind und alle oben dargelegten Forderungen, wie Effektstabi-
10 lität nach Lagerung im Falle von Metallic-Basislacken, hohe
Belastbarkeit im SKK nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982)
und problemlose Verarbeitbarkeit in den zur Anwendung kom-
menden Applikationsgeräten, erfüllen.
- 15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfah-
ren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden
und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche,
bei welchem
- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dis-
20 persion aufgebracht wird, die
- (a) als filmbildendes Material mindestens ein Poly-
urethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg
KOH/g, welches herstellbar ist, indem aus
- (A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen
25 und Polyesterdiolen,
- (B) Diisocyanaten,
- (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanat-
gruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zu-
mindest ein Teil der als Komponente (C) einge-
30 setzten Verbindungen mindestens eine zur An-
ionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die
vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert
worden ist, ein endständige Isocyanatgruppen
aufweisendes Zwischenprodukt (Z) hergestellt
35 worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen an-
schließend mit

1

(D) mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyolen, vorzugsweise Triolen, umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,

5

(b) Pigmente und

(c) weitere übliche Hilfsstoffe enthält,

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,

10

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

15

dadurch gekennzeichnet, daß

I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus

20

25

a) einem Diol und

b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht;

30

35

1
II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt
werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen
zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der
5 reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1,
bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1, beträgt und

III) die Menge der Komponente (D) so gewählt wird, daß das
Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D)
10 zu den NCO-Gruppen des Zwischenproduktes (Z) 0,5:1 bis
4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt.

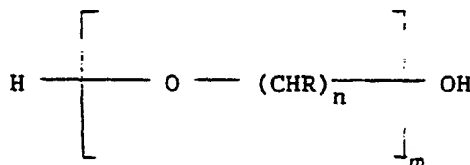
Die erfindungsgemäß eingesetzten Dispersionen werden bevor-
zugt erhalten, indem die Komponenten (A), (B) und (C) zu
15 einem endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Zwischenpro-
dukt umgesetzt werden. Die Umsetzung der Komponenten (A),
(B) und (C) erfolgt nach den gut bekannten Verfahren der
Polyurethanchemie (vgl. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band 7:
Polyurethane, hrsg. von Dr. G.Oertel, Carl Hanser Verlag
20 München-Wien 1983), wobei bevorzugt eine stufenweise Umset-
zung der Komponenten (z.B. Bildung eines ersten Zwischenpro-
duktes aus den Komponenten (A) und (B), das dann mit (C) zu
einem zweiten Zwischenprodukt umgesetzt wird) durchgeführt
wird. Es ist aber auch eine gleichzeitige Umsetzung der Kom-
25 ponenten (A), (B) und (C) möglich.

Die Umsetzung kann lösungsmittelfrei durchgeführt werden,
bevorzugt wird sie aber in Lösungsmitteln durchgeführt, die
gegenüber Isocyanatgruppen inert und mit Wasser mischbar
30 sind. Vorteilhaft werden Lösungsmittel eingesetzt, die neben
den oben beschriebenen Eigenschaften auch noch gute Löser
für die hergestellten Polyurethane sind und sich aus wäßri-
gen Mischungen leicht abtrennen lassen. Besonders gut geeig-
nete Lösungsmittel sind Aceton und Methylethylketon.

35 Als Komponente (A) wird eine Mischung aus 10 bis 90 mol%,
bevorzugt 20 bis 80 mol% und ganz besonders bevorzugt 25 bis
70 mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl der Komponen-

te (A), eines linearen Polyetherdiols (Komponente (A1)) und 90 bis 10 mol%, bevorzugt 80 bis 20 mol% und ganz besonders bevorzugt 75 bis 30 mol%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Komponente (A), eines linearen Polyesterdiols (Komponente (A2)) eingesetzt, wobei die Summe aus den Komponenten (A1) und (A2) stets 100 mol% ergibt.

Als Komponente (A1) werden Polyether der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der R = Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest, ggf. mit verschiedenen Substituenten, ist, n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 oder noch höher ist. Beispiele sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly(oxyethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole. Die eingesetzten linearen Polyetherdiole weisen mittlere Molekulargewichte (Zahlenmittel) im Bereich von 400 bis 2000 auf.

Die bevorzugten Polyalkylenetherpolyole sind Poly(oxytetramethylen)glykole.

Die als Komponente (A2) eingesetzten Polyesterdiole weisen ebenfalls Molekulargewichte (Zahlenmittel) im Bereich von 400 bis 2000 auf und sind herstellbar durch Veresterung einer Säurekomponente mit Diolen.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole schließen Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol und andere Glykole wie Dimethylolcyclohexan und 3,3'-Dihydroxymethylheptan ein.

1 Die Säurekomponente des Polyesters besteht zu mindestens
60 Gew.%, bevorzugt zu 100 Gew.%, aus einer oder mehreren
langkettigen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di-
5 carbonsäuren mit mehr als 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.
Die restlichen 0 bis 40 Gew.% der Säurekomponente bestehen
aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden
mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

10 Geeignete Säuren mit 2 bis 18 C-Atomen sind beispielsweise
Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro-
phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelain-
säure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorhep-
tandicarbonsäure und Tetrachlorphthalsäure. Anstelle dieser
15 Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren,
verwendet werden.

Als langkettige, aliphatische oder cycloaliphatische Dicar-
bonsäure können prinzipiell alle Dicarbonsäuren mit mehr als
20 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Ganz besonders be-
vorzugt werden jedoch die unter dem Begriff "Dimerfettsäure"
bekannten 36 C-Dicarbonsäuren eingesetzt.

Herstellverfahren für diese Dimerfettsäuren sind bekannt und
25 beispielsweise in den Patentschriften US-2,482,761,
US-2,793,220, US-2,793,221 und US-2,955,121 beschrieben. Bei
diesen Verfahren werden Fettsäuren mit 18 C-Atomen, wie bei-
spielsweise Linolen-, Linol- oder Ölsäure, einzeln, im Ge-
misch oder im Gemisch mit gesättigten Fettsäuren polymeri-
30 siert. Es entsteht ein Gemisch, das je nach Reaktionsführung
hauptsächlich dimere (60-70%), aber auch monomere und trime-
re Moleküle sowie einen gewissen Anteil von Nebenprodukten
enthält und das beispielsweise destillativ gereinigt werden
kann. Handelsübliche technische Dimerfettsäuren enthalten
35 i.a. mindestens 80 Gew.% Dimerfettsäure sowie bis max.
20 Gew.% Trimere und bis zu max. 1 Gew.% Monomere. Erfin-
dungsgemäß ganz besonders bevorzugt eingesetzt wird aber

1 eine handelsübliche Dimerfettsäure mit einem Dimerengehalt
von mindestens 98 Gew.%, einem Trimerengehalt von höchstens
2 Gew.% und höchstens Spuren von Monomeren.

5 Als Komponente (B) können für die Herstellung der Polyure-
thandispersion beliebige organische Diisocyanate eingesetzt
werden. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind Tri-
methylenendiisocyanat, Tetramethylenendiisocyanat, Pentamethy-
10 lenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Propylenendiisocya-
nat, Ethylethylenendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylenendiisocya-
nat, 1-Methyltrimethylenendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiiso-
cyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiiso-
cyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat,
15 2,4-Toluylenendiisocyanat, 2,6-Toluylenendiisocyanat, 4,4'-Bi-
phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthy-
lendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-tri-
methylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-
(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether
20 und 2,3-Bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.

Als Komponente (C) werden Verbindungen eingesetzt, die zwei
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei
zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Ver-
25 bindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Grup-
pe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutrali-
siert worden ist.

30 Durch Einstellung eines bestimmten Mischungsverhältnisses
zwischen den zur Anionenbildung befähigten Gruppen enthal-
tenden und den von diesen Gruppen freien Verbindungen kann
der Anteil an ionischen Gruppen im Polyurethanmolekül ge-
steuert werden und so gewährleistet werden, daß das aus den
Komponenten (A) bis (D) aufgebaute Polyurethanharz eine Säü-
35 rezahl von 5 bis 70 mg KOH/g aufweist.

1 Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen. Die Verwendung von Verbindungen, die primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten, kann
5 einen negativen Einfluß auf die oben beschriebene Verarbeitbarkeit der Dispersionen haben. Art und Menge von ggf. einzusetzenden aminogruppenhaltigen Verbindungen sind vom Durchschnittsfachmann durch einfach durchzuführende Routineuntersuchungen zu ermitteln.

10 Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen können vor der Umsetzung neutralisiert werden, um eine Reaktion mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden.

15 Als Verbindung, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure
20 oder Dihydroxybenzoesäure geeignet. Geeignet sind auch die durch Oxidation von Monosacchariden zugänglichen Polyhydroxysäuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Glukuronsäure und dergleichen. Bevorzugt wird Dimethylolpropionsäure eingesetzt.

25 Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5), 4,4'-Diamino-di-phenylethersulfonsäure und dergleichen.

30 Für die Neutralisation der anionischen Gruppen werden bevorzugt tertiäre Amine eingesetzt, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen. Die Neutralisation kann aber
35 auch mit anderen bekannten organischen und anorganischen Basen wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid und Ammoniak durchgeführt werden.

1

Als Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, jedoch frei von zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind, können beispielsweise niedermolekulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden.

5

Die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) werden so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1, beträgt.

10

Die Umsetzung des aus (A), (B) und (C) gebildeten isocyanatgruppenhaltigen Zwischenproduktes (Z) mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol (D), vorzugsweise Triol, wird vorzugsweise durch die Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Kettenverlängerungen und ggf. auch zu Verzweigungen der Bindemittelmoleküle kommt. Bei dieser Umsetzung muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine vernetzten Produkte erhalten werden (vgl. z.B. US-PS-4,423,179), d.h. daß das Molekulargewicht des aus den Komponenten (A) bis (D) aufgebauten Polyurethanharzes nicht über 40.000 (Zahlenmittel) liegt. Andererseits sollte das Molekulargewicht auch nicht niedriger als 1.500 (Zahlenmittel) sein.

15

20

25

Im Prinzip sind alle mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyole, die mit dem aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenprodukt so umgesetzt werden können, daß keine vernetzten Produkte entstehen, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion geeignet. Als Beispiele seien Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit, Hexantriol, (Poly)-Pentaerythritol usw. genannt.

30

35

Ganz besonders gute Ergebnisse können erzielt werden, wenn Trimethylolpropan als Polyol eingesetzt wird.

1 Die Menge der Komponente (D) wird so gewählt, daß das Äqui-
valentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den
Isocyanatgruppen des Zwischenproduktes (Z) 0,5:1 bis 4:1,
5 bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt. Weiterhin ist bei der
Auswahl der Menge der Komponente (D) das Molekulargewicht
des Zwischenproduktes (Z) und das gewünschte Molekularge-
gewicht des Polyurethanharzes zu berücksichtigen. Ist nämlich
das Molekulargewicht des Zwischenproduktes niedrig und eine
10 deutliche Molekulargewichtsvergrößerung erwünscht, so ist
bekanntermaßen die eingesetzte Menge der Komponente (D)
niedriger als im Fall eines hohen Molekulargewichts des Zwi-
schenproduktes, bei dem die Komponente (D) hauptsächlich zum
Abfangen der freien Isocyanatgruppen und somit zum Abbruch
15 der Reaktion dient.

Außer dem beschriebenen, bevorzugten stufenweisen Aufbau des
Polyurethanharzes aus den Komponenten (A), (B), (C) und (D)
ist auch eine gleichzeitige Umsetzung aller vier Komponenten
20 (A), (B), (C) und (D) möglich, wobei allerdings sorgsam
darauf geachtet werden muß, daß unvernetzte Polyurethane er-
halten werden.

Analog zum stufenweisen Aufbau ist auch bei der gleichzeiti-
gen Umsetzung der Komponenten (A), (B), (C) und (D) die
25 Menge der einzelnen Komponenten (A), (B), (C) und (D) so zu
wählen, daß das entstehende Polyurethanharz ein Molekular-
gewicht von 1.500 bis 40.000 (Zahlenmittel) und eine Säure-
zahl von 5 bis 70 mg KOH/g aufweist. In der Regel werden die
30 Mengen der Komponenten (A), (B), (C) und (D) so gewählt, daß
das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente (B)
zu der Summe der gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen der
Komponenten (A), (C) und (D) 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,5:1
bis 1:1,5, beträgt.

35 Das so gewonnene Reaktionsprodukt kann noch freie Isocyanat-
gruppen aufweisen, die bei der anschließenden Dispergierung
des Reaktionsproduktes in Wasser hydrolysiert werden.

1 Nach der Umsetzung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit der Polyolkomponente, die vorzugsweise in
5 einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten, mit Wasser mischbaren, das entstehende Polyurethan gut lösenden und aus wäßrigen Mischungen gut abtrennbaren Lösungsmitteln (z.B. Aceton oder Methylethylketon) durchgeführt worden ist und nach
10 der ggf. noch durchzuführenden Neutralisierung der zur Anionenbildung befähigten Gruppen wird bzw. im Fall der einstufigen Reaktion nach dieser einstufigen Aufbaureaktion das Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt. Das kann
z.B. durch Dispergierung des Reaktionsgemisches in Wasser und Abdestillieren der unter 100°C siedenden organischen Lösungsmittelanteile geschehen.

15 Unter wäßriger Phase ist Wasser, das auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann, zu verstehen. Als Beispiel für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien
20 heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglycol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethylketon,
25 Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

Nachdem der pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion kontrolliert und ggf. auf einen Wert zwischen 6 und 9 eingestellt worden ist, bildet die Dispersion die Grundlage der
30 erfindungsgemäß eingesetzten Überzugsmittel, in die die übrigen Bestandteile wie z.B. zusätzliche Bindemittel, Pigmente, organische Lösungsmittel und Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet werden. Abschließend wird erneut
35 der pH-Wert kontrolliert und ggf. auf einen Wert von 6 bis 9, vorzugsweise 7,0 bis 8,5 eingestellt. Weiterhin werden

1 der Festkörpergehalt und die Viskosität auf die an die jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßten Werte eingestellt.

5 Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der Regel einen Festkörperanteil von 10 bis 30 Gew.% auf, und ihre Auslaufzeit im ISO-Becher 4 beträgt 15 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 18 bis 25 Sekunden. Ihr Anteil an Wasser beträgt
10 60 bis 90 Gew.%, der an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

Die vorteilhaften Wirkungen der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen sind auf den Einsatz der oben
15 beschriebenen wäßrigen Polyurethandispersion zurückzuführen.

In vielen Fällen ist es wünschenswert, die Eigenschaften der erhaltenen Überzüge durch Mitverwendung weiterer Bindemittelsysteme in der Basisbeschichtungszusammensetzung gezielt
20 zu verbessern.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen enthalten vorteilhaft als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.%, bezogen
25 auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion.

Wasserlösliche Melaminharze sind an sich bekannt und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich hierbei um
30 veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll, von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben.
35 Die größte Bedeutung haben die Hexamethoxymethylmelaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden.

1

Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation wasserlöslich und können als Vernetzerkomponente in den erfindungsgemäß eingesetzten Überzugsmitteln eingesetzt werden.

5

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Aminoharze, wie z.B. Benzoguanaminharze, eingesetzt werden.

10

Für den Fall, daß die erfindungsgemäß eingesetzte Basisbeschichtungszusammensetzung ein Melaminharz enthält, kann sie vorteilhaft zusätzlich als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünbares Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz:Polyester-/Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester-/Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.%, beträgt.

15

20

Wasserverdünnbare Polyester sind solche mit freien Carboxylgruppen, d.h. Polyester mit hoher Säurezahl.

25

Es sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die benötigten Carboxylgruppen in das Harzsystem einzufügen. Der erste Weg besteht darin, die Veresterung bei der gewünschten Säurezahl abubrechen. Nach Neutralisation mit Basen sind die so erhaltenen Polyester in Wasser löslich und verfilmen beim Einbrennen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Bildung partieller Ester von Di- oder Polycarbonsäuren mit hydroxylreichen Polyestern mit niedriger Säurezahl. Für diese Reaktion werden üblicherweise Anhydride der Dicarbonsäuren herangezogen, welche unter milden Bedingungen unter Ausbildung einer freien Carboxylgruppe mit der Hydroxylkomponente umgesetzt werden.

30

35

1 Die wasserverdünnbaren Polyacrylatharze enthalten ebenso wie
die oben beschriebenen Polyesterharze freie Carboxylgruppen.
Es handelt sich in der Regel um Acryl- bzw. Methacrylcopoly-
5 merisate, bevorzugt mit einem Molekulargewicht (Zahlenmit-
tel) von 2000 bis 8000, und die Carboxylgruppen stammen aus
den Anteilen an Acryl- oder Methacrylsäure.

10 Als Vernetzungsmittel können auch blockierte Polyisocyanate
eingesetzt werden. Es können bei der Erfindung beliebige
Polyisocyanate benutzt werden, bei denen die Isocyanatgrup-
pen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, so daß das
gebildete blockierte Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen
15 bei Raumtemperatur beständig ist, bei erhöhten Temperaturen,
in der Regel im Bereich von etwa 90 bis 300°C, aber rea-
giert. Bei der Herstellung der blockierten Polyisocyanate
können beliebige für die Vernetzung geeignete organische
Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt sind die Isocya-
nate, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis 15
20 C-Atome enthalten. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten
sind die oben genannten Diisocyanate (Komponente B).

Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanatfunktio-
nalität verwendet werden. Beispiele dafür sind Tris-(4-iso-
25 cyanatophenyl)-methan, 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Tri-
isocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret,
Bis-(2,5-diisocyanato-4-methylphenyl)-Methan und polymere
Polyisocyanate, wie Dimere und Trimere von Diisocyanatotolu-
ol. Ferner kann man auch Mischungen von Polyisocyanaten be-
30 nutzen.

Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht kom-
menden organischen Polyisocyanate können auch Präpolymere
sein, die sich beispielsweise von einem Polyol einschließ-
35 lich eines Polyetherpolyols oder eines Polyesterpolyols ab-
leiten. Dazu werden bekanntlich Polyole mit einem Überschuß
von Polyisocyanaten umgesetzt, wodurch Präpolymere mit end-

1 ständigen Isocyanatgruppen entstehen. Beispiele von Poly-
olen, die hierfür verwendet werden können, sind einfache
Polyole, wie Glykole, z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol,
5 und andere Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Hexan-
triol und Pentaerythrit; ferner Monoether, wie Diethylengly-
kol und Dipropylenglykol sowie Polyether, die Addukte aus
solchen Polyolen und Alkylenoxiden sind. Beispiele von Al-
kylenoxiden, die sich für eine Polyaddition an diese Polyole
10 unter Bildung von Polyethern eignen, sind Ethylenoxid, Pro-
pylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid. Man bezeichnet diese
Polyadditionsprodukte im allgemeinen als Polyether mit end-
ständigen Hydroxylgruppen. Sie können linear oder verzweigt
sein. Beispiele von solchen Polyethern sind Polyoxyethylen-
15 glykol von einem Molekulargewicht von 1540, Polyoxypropylen-
glykol mit einem Molekulargewicht von 1025, Polyoxytetra-
methylen glykol, Polyoxyhexamethylen glykol, Polyoxynona-
methylen glykol, Polyoxydecamethylen glykol, Polyoxydodecan-
methylen glykol und Mischungen davon. Andere Typen von Poly-
20 oxyalkylenglykolethern können ebenfalls verwendet werden.
Besonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die
man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie
Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Butan-
diol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen davon;
25 Glycerintrimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexan-
triol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Polypentaerythrit,
Methylglukosiden und Saccharose mit Alkylenoxiden, wie Ethy-
lenoxid, Propylenoxid oder Mischungen davon.

30 Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige ge-
eignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Al-
kylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind
aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-,
Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-,
35 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; aromatische
Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol.
Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und rela-

1 tiv schwer flüchtigen Monoalkoholen ggf. mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen wirken.

5 Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie Methyl-ethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim, sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxamsäureester. Bevorzugte Blockierungsmittel sind Malonester, Acetessigester und β -Diketone.

10 Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man eine ausreichende Menge eines Alkohols mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

15 Außerdem enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammensetzungen bekannte und in der Lackindustrie übliche nichtmetallische Pigmente bzw. Farbstoffe und/oder metallische Pigmente. Besonders bevorzugt werden metallische Pigmente allein oder in Kombination mit nichtmetallischen Pigmenten eingesetzt.

20 Geeignete Metallpigmente sind Metallpulver einzeln oder im Gemisch, wie Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminiumpulver. Als metallische Pigmente werden solche handelsüblichen Metallpulver bevorzugt, die für wäßrige Systeme speziell vorbehandelt sind.

25 Die metallischen Pigmente werden in einer Menge von 0 bis 40 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln, eingesetzt. Werden die Metallpulver zusammen mit einem oder mehreren nichtmetallischen Pigmenten bzw. Farbstoffen eingesetzt, so wird der Anteil der nichtmetallischen Pigmente so gewählt, daß der gewünschte Metallic-Effekt nicht unterdrückt wird und daß der Anteil der metallischen Pigmente überwiegt.

1

Geeignete nichtmetallische Farbstoffe oder Pigmente können anorganischer oder organischer Natur sein. Beispiele sind Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxidschwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphtholrot, Chinacridone, halogenierte Thioindigopigmente oder dergleichen.

10

Sie werden in üblichen Mengen, bevorzugt in einer Menge von 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, eingesetzt.

15

Die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen können auch organische Lösungsmittel in üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, Füllstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, sowie weitere übliche Zusätze wie Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufmittel, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen, bevorzugt jeweils 0 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmischung zugesetzt werden.

25

Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern, organische Fasern und dergleichen.

30

Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden erfindungsgemäß in Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet, bei welchen

35

- 1
- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dis-
persion aufgebracht wird,
- 5 (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein
Polymerfilm auf der Substratoberfläche gebildet wird,
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete trans-
parente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und an-
schließend
- 10 (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht einge-
brannt wird.

Als Deckschichtzusammensetzungen sind grundsätzlich alle be-
kannten nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugs-
mittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventionelle lö-
15 sungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke
oder Pulverklarlacke handeln.

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte
Metallsubstrate in Frage; es können aber auch nicht vor-
20 behandelte Metalle und beliebige andere Substrate wie z.B.
Holz, Kunststoffe usw. unter Verwendung der erfindungsgemä-
ßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehr-
schichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung
überzogen werden.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Basisbeschichtungszusammen-
setzungen können in den zur Anwendung kommenden Applika-
tionsgeräten problemlos verarbeitet werden und führen, auch
nach längerfristiger Lagerung vor der Applikation, zu Be-
30 schichtungen mit sehr guten technischen Eigenschaften. Sie
sind besonders geeignet als Metallic-Basislack für das
"Naß-in-Naß"-Verfahren, zeigen dort eine sehr gute Effekt-
stabilität, und die resultierenden Beschichtungen weisen
eine sehr hohe Belastbarkeit im Schwitzwasserkonstantklima
35 nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982) auf.

1 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläu-
tert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Ge-
wichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes fest-
5 gestellt wird.

Herstellung eines wasserlöslichen Polyesters

Der verwendete wasserlösliche Polyester wird folgendermaßen
10 hergestellt:

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem Thermometer
und einer Füllkörperkolonne ausgestattet ist, werden
832 Gew.-Teile Neopentylglykol eingewogen und zum Schmelzen
gebracht. Es werden 664 Gew.-Teile Isophthalsäure zugegeben.
15 Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftempe-
ratur 100°C nicht übersteigt. Es wird bei max. 220°C so lan-
ge verestert, bis eine Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach
Abkühlen auf 180°C werden 384 Gew.-Teile Trimellithsäurean-
hydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl
20 von 39 erreicht ist. Es wird mit 425 Gew.-Teilen Butanol
verdünnt.

Melaminharz

25 Es wird ein handelsübliches, niedrigmolekulares, mit Metha-
nol hochverethertes Melamin-Formaldehydharz mit einem Fest-
körpergehalt von 70 Gew.% in Wasser eingesetzt.

Aluminiumpigmentpaste

30 Handelsübliche Aluminiumpigmentpaste, 65%ig in Wasser,
durchschnittlicher Teilchendurchmesser 10,µm.

Klarlack

35 Es wurde ein für die Autoreparaturlackierung geeigneter,
handelsüblicher 2-Komponenten-Klarlack auf Basis Polyacry-
lat/Polyisocyanat eingesetzt.

1

Beispiel 1

- 5 490 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (Säurezahl 2 mg KOH/g, Molekulargewicht = 784) aus 1 mol einer polymeren technischen Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.%, Trimerengehalt höchstens 2 Gew.%, Monomerenanteil höchstens Spuren) und 2 mol Hexandiol-1,6, 490 Gew.-Teile Polytetrahydrofuran (Molekulargewicht = 1000) und 88,2 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure werden in einem temperierbaren, mit Rührer und Wasserabscheider versehenen Reaktionsgefäß unter Vakuum (ca. 20 mbar) 1/2 Stunde bei 80°C entwässert. Dann werden 550,2 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 650 Gew.-Teile Methylethylketon und 1 Gew.-Teil Dibutylzinn-
10 dilaurat nacheinander unter Rühren zugegeben, und es wird unter Stickstoff als Schutzgas auf 80°C aufgeheizt.
- 15 Nachdem ein NCO-Gehalt von 1,50 %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, erreicht ist, werden 39,3 Gew.-Teile Trimethylolpropan bei 80°C zugegeben und die Reaktion bei 80°C fortgesetzt, bis eine Viskosität von 6,3 dPas (Probe verdünnt 1:1 mit N-Methylpyrrolidon) erreicht ist. Dann wird abgekühlt und langsam eine Mischung von 50,3 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und 3796 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser zulaufen gelassen. Das Methylethylketon wird anschließend im Vakuum abdestilliert und mit 1201 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser auf einen nichtflüchtigen Anteil von 25 % eingestellt. Man erhält eine milchige Polyurethandispersion 1 mit einem pH-Wert von 8,2 und einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 25 mg KOH/g.

- 20 25 Gew.-Teile eines Verdickungsmittels (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit Schichtstruktur, 3%ig in Wasser) werden unter Rühren mit 24 Gew.-Teilen der Polyurethandispersion 1 versetzt. Unter weiterem Rühren werden 5 Gew.-Teile des Polyesterharzes, 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser), 2 Gew.-Teile Melaminharz, 5 Gew.-
25 Teile Aluminiumpigmentpaste, 5 Gew.-Teile Butylglykol und

30

1

27,5 Gew.-Teile Wasser zugegeben. Nachdem 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 14 bis 15 s (gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C) eingestellt.

5

Das erhaltene Überzugsmittel 1 wird auf ein phosphatiertes Stahlblech aufgespritzt. Nach einer Abluftzeit von 15 min bei Raumtemperatur wird der Klarlack aufgebracht. Der erhaltene Zweischichtüberzug wird in einem Umluftofen 40 min bei 80°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Die Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtung zeigt Tabelle 1.

10

Beispiel 2

15

Beispiel 2 wird analog Beispiel 1 durchgeführt mit dem Unterschied, daß zur Herstellung der Polyurethandispersion 305 Gew.-Teile (statt 490 Gew.-Teile) des Kondensationsproduktes (Säurezahl 2 mg KOH/g; Molekulargewicht 784) und 819

20

Gew.-Teile (statt 490 Gew.-Teile) Polytetrahydrofuran (Molekulargewicht = 1000) eingesetzt werden. Man erhält eine feinteilige Polyurethan-Dispersion 2 mit einem pH-Wert von 8,0 und einer Säurezahl von 24 mg KOH/g. Analog Beispiel 1 wird die Polyurethan-Dispersion 2 zu einem Basislack 2 verarbeitet, der analog Beispiel 1 im "Naß-in-Naß"-Verfahren appliziert wird. Die Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtung zeigt Tabelle 1.

25

Vergleichsbeispiel 1

30

698 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (Molekulargewicht 1460) aus 1 mol einer polymeren technischen Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.%, Trimerengehalt höchstens 2 Gew.%, Monomerenanteil höchstens Spuren), 1 mol Isophthalsäure und 2,626 mol Hexandiol, 43 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure, 16 Gew.-Teile Neopentylglykol, 300 Gew.-Teile Methylethylketon und 259 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat werden in einem temperierbaren, mit Rührer und Wasserab-

35

1 scheider versehenen Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphä-
re auf 80°C erhitzt. Dann werden 0,3 Gew.-Teile Dibutylzinn-
7 dilaurat zugegeben und die Reaktion bis zu einem NCOGehalt
5 von 1,16 %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortge-
führt. Dann werden 37 Gew.-Teile Trimethylolpropan und 250
Gew.-Teile Methylethylketon zugegeben und bei 80°C gerührt,
bis kein Isocyanat mehr nachweisbar ist.

10 Dann wird langsam eine Mischung von 20 Gew.-Teilen Dimethyl-
ethanolamin in 2068 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser einge-
rührt. Unter Vakuum wird das Methylethylketon abdestilliert.
Man erhält eine feinteilige Dispersion 3 mit einem pH-Wert
von 7,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 27 % und einer
15 Säurezahl des Polyurethans von 17 mg KOH/g.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Basislack 3 herge-
stellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 werden statt 24 Gew.-
Teilen der Polyurethandispersion 1 aber 22,2 Gew.-Teile der
20 Polyurethandispersion 3 eingesetzt.

Das erhaltene Überzugsmittel 3 wird analog Beispiel 1 nach
dem "Naß-in-Naß"-Verfahren auf phosphatierte Stahlbleche ap-
pliziert und mit dem Klarlack zusammen eingebrannt. Die
25 Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtung zeigt
Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel 2

30 255 Gew.-Teile eines Polyesters aus Hexandiol-1,6 und Iso-
phthalsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 614
werden zusammen mit 248 Gew.-Teilen eines Polypropylengly-
kols mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und mit
100 Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure auf 100°C erhitzt und
35 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 526 Gew.-
Teile 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 480 Gew.-Teile

1 Methylethylketon zugegeben. Es wird bei 80°C so lange ge-
rührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 1,69 %, be-
zogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.

5 Jetzt werden 28,5 Gew.-Teile Trimethylolpropan und anschlie-
ßend 0,4 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und 2
Stunden bei 80°C weitergerührt. Nach Zugabe von 1590 Gew.-
10 Teilen Methylethylketon wird so lange bei 80°C gehalten, bis
die Viskosität, gemessen im DIN4-Becher, 65 Sekunden beträgt
(Probe im Verhältnis 2:3 in N-Methylpyrrolidon gelöst).

Nach Zugabe einer Mischung aus 22,4 Gew.-Teilen Dimethyl-
ethanolamin und 2650 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser wird
15 im Vakuum das Methylethylketon abdestilliert, und man erhält
eine feinteilige Dispersion 4 mit einem Festkörpergehalt von
30 %, einem pH-Wert von 7,4, einer Viskosität von 48 Sekun-
den, gemessen im DIN4-Becher, und einer Säurezahl des Poly-
urethanharzes von 35 mg KOH/g.

20 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird unter Verwendung von 20
Gew.-Teilen der Polyurethandispersion 4 (statt 24 Gew.-Tei-
len Polyurethandispersion 1) ein Überzugsmittel 4 herge-
stellt und analog Beispiel 1 nach dem "Naß-in-Naß"-Verfahren
25 auf phosphatierte Stahlbleche appliziert und zusammen mit
dem Klarlack eingebrannt. Die Prüfergebnisse der resultie-
renden Beschichtung zeigt Tabelle 1.

30 Vergleichsbeispiel 3

960 Gew.-Teile Polytetrahydrofuran (Molekulargewicht 650)
und 112,5 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure werden in einem
temperierbaren, mit Rührer und Wasserabscheider versehenen
35 Reaktionsgefäß unter Vakuum bei 80°C entwässert. Dann werden
786 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 500

1

Gew.-Teile Methylethylketon und 1 Gew.-Teil Dibutylzinndilaurat nacheinander unter Rühren zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C aufgeheizt.

5

Nachdem ein NCO-Gehalt von 1,98 %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, erreicht ist, werden 49,6 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und die Reaktion bei 80°C fortgeführt, bis eine Viskosität von 170 Sekunden (gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C und Probe verdünnt 1:1 mit N-Methylpyrrolidon) erreicht ist. Dann wird eine Mischung von 61 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin und 4374 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser langsam zulaufen gelassen. Das Methylethylketon wird anschließend im Vakuum abdestilliert, und mit 1152 Gew.-Teilen deionisiertem Wasser wird auf einen nichtflüchtigen Anteil von 25 % eingestellt. Man erhält eine milchige Dispersion 5 mit einem pH-Wert von 8,4 und einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 25 mg KOH/g.

10

15

20

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird unter Verwendung von 24 Gew.-Teilen der Polyurethandispersion 5 ein Überzugsmittel 5 hergestellt und analog Beispiel 1 auf phosphatierte Stahlbleche appliziert und zusammen mit dem Klarlack eingebrannt. Die Prüfergebnisse der resultierenden Beschichtung zeigt Tabelle 1.

25

30

35

1

Tabelle 1: Prüfergebnisse

5		Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3
	Metall- effekt frisch 1)	120	125	122	120	125
10	nach 8 Wo. 2)	102	111	87	100	100
	DOI 3) vor SKK 4)	89	86	92	92	90
15	nach SKK 5)	84	87	79	43	73

- 20 1) Bestimmung des Metalleffektes an beschichteten Stahlblechen, wobei der Basislack direkt nach seiner Herstellung appliziert und mit dem Klarlack zusammen eingebrannt wurde, wie in den Beispielen beschrieben. Angegeben ist jeweils der Quotient aus der gemessenen Auf-
sichthelligkeit R_Q und der Schrägsichthelligkeit R_S im Goniophotometer, multipliziert mit 100.
- 25 2) Wie 1), jedoch wurde der komplette Basislack 8 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor er appliziert wurde.
- 30 3) Distinctness of Reflected Image: Bei Beleuchtung der zu beurteilenden Oberfläche unter 30° wird die direkte Reflexion im Glanzwinkel -30° und in unmittelbarer Nähe des Glanzwinkels bei $-30^\circ \pm 0,3^\circ$ gemessen. Der hieraus ermittelte DOI-Wert korrespondiert mit der visuell empfundenen Schärfe des Spiegelbildes eines Gegenstandes
35 auf dieser Oberfläche. Der DOI-Wert wird auch Bildschärfewert genannt. Meßwerte: 100 bester Wert; 0

1

schlechtester Wert; Meßgeräte: Dorigon D47R-6F der Firma HunterLab; Beleuchtung 30°; Beobachtung -30°, -29,7°, -30,3°.

5

- 4) DOI-Meßwert der in den Beispielen beschriebenen 2-Schicht-Lackierung, jedoch mit dem Unterschied, daß analog zu 2) der Basislack vor der Applikation 8 Wochen bei Raumtemperatur gelagert wurde.

10

- 5) Wie 4), jedoch gemessen nach Belastung im Schwitzwasserkonstantklima (SKK) nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982) nach 1 Stunde Regeneration.

15

Die Prüfergebnisse der Tabelle 1 zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Stahlblechbeschichtungen eine hervorragende Belastbarkeit im Schwitzwasserkonstantklima (SKK) nach DIN 50017 (Ausgabe Oktober 1982), einen sehr guten Metalleffekt und eine sehr gute Effekstabilität aufweisen.

20

Werden dagegen Basislacke eingesetzt, bei denen bei der Herstellung des Polyurethanharzes als Komponente (A) nur Polyesterdiole (Säurekomponente besteht zu 50 mol% aus Dimerfettsäure) eingesetzt wurden (Vergleichsbeispiel 1), so ist die Effekstabilität bei 8wöchiger Lagerung des Basislackes völlig unzureichend.

25

Werden Basislacke eingesetzt, bei denen bei der Herstellung des Polyurethanharzes die Komponente (A) keine Polyesterdiole enthält, deren Säurekomponente mindestens 60 Gew.% einer aliphatischen Dicarbonsäure mit mehr als 18 C-Atomen enthält (Vergleichsbeispiel 2 und 3), so zeigen die resultierenden Beschichtungen nur eine sehr schlechte Belastbarkeit im Schwitzwasserkonstantklima.

35

1 Weiterhin können die Basisbeschichtungszusammensetzungen in
den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten problemlos
5 verarbeitet werden.

5

10

15

20

25

30

35

1

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchem

10

(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird, die

15

(a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, welches herstellbar ist, indem aus

(A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen und Polyesterdiolen,

(B) Diisocyanaten,

20

(C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert worden ist, ein endständige

25

Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt (Z) hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit

(D) mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyolen, vorzugsweise Triolen,

30

umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,

(b) Pigmente und

(c) weitere übliche Hilfsstoffe

35

enthält,

(2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,

1

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend

5

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

10

I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus

15

a) einem Diol und

20

b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht,

25

II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1 beträgt und

30

III) die Menge der Komponente (D) so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den NCO-Gruppen des Zwischenprodukts (Z) 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt.

35

1

2. Basisbeschichtungszusammensetzung zur Herstellung von
mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Über-
zügen bestehend aus einer wäßrigen Dispersion, die

5

(a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyure-
thanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g,
welches herstellbar ist, indem aus

10

(A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen und
Polyesterdiolen,

(B) Diisocyanaten,

15

(C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgrup-
pen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest
ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten
Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung
befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor
der Umsetzung neutralisiert worden ist, ein
endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwi-
schenprodukt (Z) hergestellt worden ist, dessen
freie Isocyanatgruppen anschließend mit

20

(D) mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden
Polyolen, vorzugsweise Triolen,

25

umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reak-
tionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden
ist,

(b) Pigmente und

30

(c) weitere übliche Hilfsstoffe

enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

35

- I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis
90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem
Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000
und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem

1

Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus

5

- a) einem Diol und
 - b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit
- 10 mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht,

10

15

- II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der Summe der OH-Gruppen der Komponente (A) und der reaktiven Gruppen der Komponente (C) 2:1 bis 1,05:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1,1:1, beträgt und

20

- III) die Menge der Komponente (D) so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente (D) zu den NCO-Gruppen des Zwischenproduktes (Z) 0,5:1 bis 4:1, bevorzugt 0,75:1 bis 3,5:1, beträgt.

25

3. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchem

30

- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird, die
 - (a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, welches herstellbar ist, indem aus
- 35 (A) einer Mischung aus linearen Polyetherdiolen und Polyesterdiolen,
- (B) Diisocyanaten,

35

1

(C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert worden ist, und

5

10

(D) mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltende Polyole, vorzugsweise Triole, miteinander umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,

15

(b) Pigmente und

(c) weitere übliche Hilfsstoffe enthält,

20

- (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird,
(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend
(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird,

25

dadurch gekennzeichnet, daß

30

- I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus
a) einem Diol und

35

1

b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht,

5

10

II) die Mengen der Komponenten (A), (B), (C) und (D) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente (B) zu der Summe der gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen der Komponenten (A), (C) und (D) 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5, beträgt.

15

4. Basisbeschichtungszusammensetzung zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen bestehend aus einer wäßrigen Dispersion, die

20

(a) als filmbildendes Material mindestens ein Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, welches herstellbar ist, indem

25

(A) eine Mischung aus linearen Polyetherdiolen und Polyesterdiolen,

(B) Diisocyanate,

30

(C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung neutralisiert worden ist, und

35

(D) mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltende Polyole, vorzugsweise Triole, miteinander umgesetzt worden sind und das so gewonnene Reaktionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt worden ist,

1

(b) Pigmente und

5

(c) weitere übliche Hilfsstoffe

enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

10

I) als Komponente (A) eine Mischung aus 10 bis 90 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 und 90 bis 10 mol% Polyesterdiolen (A2) mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 2000 eingesetzt wird, wobei die Summe aus (A1) und (A2) jeweils 100 mol% ergibt und wobei das Polyesterdiol (A2) hergestellt worden ist aus

15

a) einem Diol und

20

b) einer Säurekomponente, die zu 60 bis 100 Gew.%, bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf die Säurekomponente, aus einer oder mehreren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit mehr als 18 C-Atomen im Molekül und zu 40 bis 0 Gew.% aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen im Molekül, besteht,

25

II) die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C) so gewählt werden, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente (B) zu der Summe der gegenüber NCO-Gruppen reaktiven Gruppen der Komponenten (A), (C) und (D) 2:1 bis 1:2, bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5, beträgt.

30

5. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) eine Mischung aus 20 bis 80 mol% linearen Polyetherdiolen (A1) und 80 bis 20 mol% Polyesterdiolen (A2) eingesetzt wird.

35

- 1
6. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß
als Komponente (A) eine Mischung aus 25 bis 70 mol% li-
5 nearen Polyetherdiolen (A1) und 75 bis 30 mol% Poly-
esterdiolen (A2) eingesetzt wird.
7. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
10 zum Aufbau des Polyesterdiols (A2) Dimerfettsäure als
langkettige aliphatische Dicarbonsäure eingesetzt wird.
8. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
15 als Komponente (D) Trimethylolpropan eingesetzt wird.
9. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
20 die Basisbeschichtungszusammensetzung als zusätzliche
Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbares Melaminharz
in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60
Gew.%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethan-
dispersion, enthält.
- 25 10. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
die Basisbeschichtungszusammensetzung als weitere Binde-
mittelkomponente ein wasserverdünnbares Polyesterharz
und/oder ein wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthält,
30 wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu Polyester-
harz und/oder Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 beträgt und
der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester und Polyacry-
latharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyure-
thandispersion, 1 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 60
35 Gew.%, beträgt.

- 1
11. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
daß die Basisbeschichtungszusammensetzung als zusätz-
5 liche Bindemittelkomponente ein blockiertes Polyisocya-
nat, zusammen mit einem wasserverdünnbaren Polyesterharz
und/oder einem wasserverdünnbaren Polyacrylatharz, ent-
hält, wobei der Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz
und/oder Polyacrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.%, bezo-
10 gen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion,
beträgt.
12. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach
einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Basisbeschichtungszusammensetzung 0,5 bis 25
Gew.%, bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Bin-
demitteln, Metallpigmente enthält.
13. Verwendung der Basisbeschichtungszusammensetzungen nach
einem der Ansprüche 2 und 4 bis 12 für die Herstellung
20 von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen
Überzügen auf Substratoberflächen.
14. Substrat, beschichtet mit einem mehrschichtigen, schüt-
25 zenden und/oder dekorativen Überzug, der erhalten worden
ist, indem
- (1) eine Basisbeschichtungszusammensetzung nach einem
der Ansprüche 2 und 4 bis 12 aufgebracht worden
ist,
- 30 (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung
ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet worden
ist,
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete
transparente Deckschicht-Zusammensetzung aufge-
35 bracht worden ist und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht ein-
gebrannt worden ist.

INTERNATI NAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/00868

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 G 18/08, C08 G 18/40, C 09 D 175/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 08 G, C 09 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P, A	EP, A, 0299148 (BASF) 18 January 1989, see page 4, line 28 - page 9, line 55; claims 1-17	1-5, 7-14
A	EP, A, 0228003 (BASF) 8 July 1987, see page 3, line 8 - page 7, line 53; claims 1-10 & DE, A, 3545618 cited in the application	1-14
A	US, A, 4423179 (GUAGLIARDO) 27 December 1983, see column 3, line 12 - column 7, line 13, claims 1-17 cited in the application	1-14

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
13 November 1989 (13.11.89)	08 December 1989 (08.12.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 8900868
SA 30302

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/12/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0299148	18-01-89	US-A- 4791168	13-12-88
		AU-A- 1460088	20-10-88
		JP-A- 1045477	17-02-89
		ZA-A- 8802682	04-10-88
EP-A- 0228003	08-07-87	DE-A- 3545618	25-06-87
		AU-A- 6842787	15-07-87
		WO-A- 8703829	02-07-87
		EP-A- 0279813	31-08-88
US-A- 4423179	27-12-83	None	

EP 0 FORM 19479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 89/00868

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁵		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁵ : C 08 G 18/08, C 08 G 18/40, C 09 D 175/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁵	C 08 G, C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P, A	EP, A, 0299148 (BASF) 18. Januar 1989, siehe Seite 4, Zeile 28 - Seite 9, Zeile 55; Ansprüche 1-17 <div style="text-align: center;">--</div>	1-5, 7-14
A	EP, A, 0228003 (BASF) 8. Juli 1987, siehe Seite 3, Zeile 8 - Seite 7, Zeile 53; Ansprüche 1-10 & DE, A, 3545618 in der Anmeldung erwähnt <div style="text-align: center;">--</div>	1-14
A	US, A, 4423179 (GUAGLIARDO) 27. Dezember 1983, siehe Spalte 3, Zeile 12 - Spalte 7, Zeile 13; Ansprüche 1-17 in der Anmeldung erwähnt <div style="text-align: center;">----</div>	1-14
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. November 1989		08 DEC 1989
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		<div style="text-align: right;">T.K. WILLIS</div>

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 8900868

SA 30302

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/12/89
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0299148	18-01-89	US-A- 4791168	13-12-88
		AU-A- 1460088	20-10-88
		JP-A- 1045477	17-02-89
		ZA-A- 8802682	04-10-88
EP-A- 0228003	08-07-87	DE-A- 3545618	25-06-87
		AU-A- 6842787	15-07-87
		WO-A- 8703829	02-07-87
		EP-A- 0279813	31-08-88
US-A- 4423179	27-12-83	Keine	

EPO FORM 10072

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82